

Введение Хиоловые эфиры производных п-хинондиоксима (ЭХ-1, ЭХ-2, ЭХ-10) нашли применение в качестве эффективных низкотемпературных (до 100 оС) вулканизирующих агентов композиционных составов на основе неперелых каучуков [1] благодаря способности растворяться в композиции и генерировать структурирующий мономерный п-динитрозоарен (рис. 1). Рис. 1 – Схема обратимой генерации динитрозоаренов при термораспаде хиоловых эфиров В связи с существующей проблемой снижения энергоемкости, температуры или времени вулканизации композиций, долгое время актуальным был поиск эффективных хиоловых эфиров варьированием заместителей R1, R2 или R3 в исходном пространственно-затрудненном феноле или п-хинондиоксиме [2]. Ранее, был синтезирован и опробован ряд хиоловых эфиров с разной реакционной способностью к вулканизации [3]. Обычно принято сравнивать реакционную способность вулканизирующих агентов по величинам констант скоростей при определенной температуре, на наш взгляд, информативным выглядит также сравнение условных температур Трс определяемых из экспериментально найденных аррениусовских параметров вулканизации ($E \neq$, D_j и $\lg A$), при которой константа скорости $k = 1 \times 10^{-6}$, с-1. Значения Трс имеет и технологический смысл- предельную, критическую температуру хранения сырых, не вулканизованных резин. В работе [3] было проведено сравнение реакционной способности хиоловых эфиров в процессе вулканизации неперелых каучуков по значениям условной температурой Трс и согласно данным этой публикации, при вулканизации каучука СКИ-3, ТрсЭХ-1= 18,4 оС, ТрсЭХ-2= 11,8 оС, ТрсЭХ-10= 53,3 оС, у ряда др. эфиров Трс= 34÷42 оС. Таким образом, большей реакционной способностью в сравнении с эфиром ЭХ-1 обладает эфир ЭХ-2. Следует отметить, вследствие отсутствия сырьевой базы синтеза сравнительно эффективного эфира ЭХ-2, промышленно-производимым и доступным до настоящего времени остается только эфир ЭХ-1. В связи с этим, поиск ускорителей вулканизации композиций на основе неперелых каучуков, при использовании хиолового эфира ЭХ-1, является актуальной задачей. Априори, повысить вулканизирующую активность хиоловых эфиров можно сдвинув равновесие рис. 1 вправо, например нейтрализацией образующихся феноксильных радикалов согласно схеме рис. 2. Для этой цели нами были опробованы моно-нитрозоарены (МНА), известные как спиновые ловушки [4]. Рис. 2 – Схема нейтрализации образующихся при распаде хиоловых эфиров феноксильных радикалов

Экспериментальная часть Исследование кинетики вулканизации неперелых каучуков хиоловым эфиром ЭХ-1 в присутствии моно-нитрозоаренов проводили на реометре Monsanto 100S в интервале 100-130 оС. Модельные резиновые смеси готовили смешением на холодных лабораторных вальцах последовательным введением неперелого каучука 100 м.ч., наполнителя- каолина 100 м.ч., пластификатора 20 м.ч. индустриального масла И-20 (для СКИ-3 и СКЭПТ 40 ЭНБ) или дибутилфталата

(для СКН-40), хиолового эфира 5 м.ч. и нитрозоарена в одно- или двумолярном соотношении к ЭХ-1. Из нитрозоаренов испытывались соединения с разными по электронодонорным свойствами заместителями: нитрозобензол; 4-нитрозо-N,N'-диэтиланилин (НДЭА); 2,4,6-трихлорнитрозобензол (ТХНБ). Для физико-механических испытаний модельные смеси вулканизовались в прессе 20 минут при 100 оС, далее из пластин вырезались лопатки, которые испытывались на разрывной машине РМИ-250. В табл. 1 представлены аррениусовские параметры вулканизации, величины Трс, условная прочность (σ) и относительное удлинение при разрыве (ϵ). Обсуждение результатов Следует отметить, что добавка нитрозобензола уже на стадии вальцевания привела к заметной подвулканизации модельной смеси СКИ-3, что не позволило корректно оценить аррениусовские характеристики и величину Трс. Способность моно-нитрозоаренов к холодной вулканизации непредельных каучуков впервые была отмечена в работах [5, 6].

Таблица 1 - Аррениусовские параметры вулканизации и некоторые физико-механические характеристики вулканизатов Каучук Молярн. соотнош. МНА: ЭХ-1 Е $\neq$, кДж/ моль lg А Трс, $\pm$ 0,8оС σ , МПа ϵ , % СКИ-3 без модиф. НДЭА 1:1 НДЭА 2:1 ТХНБ 1:1

78,7	72,2	66,9	82,4	8,75	8,10	7,30	9,35	5,4	-5,7	-10,2
7,4	12,3	10,7	10,1	7,2	270	340	245	350	СКН-40 без модиф. НДЭА 1:1	НДЭА 2:1
ТХНБ 1:1	101,9	91,8	73,0	91,2	11,35	10,15	7,80	10,10	33,6	23,9
3,2	22,8	4,4	3,7	3,9	4,7	490	790	920	420	СКЭПТ-ЭНБ 40 без модиф. НДЭА 1:1
НДЭА 2:1	96,2	77,8	74,3	72,4	10,50	8,00	7,50	7,35	31,5	17,2
14,2	10,1	4,0	3,8	3,5	4,0	160	165	190	160	Из

проведенных исследований можно сделать следующие выводы: Во всех случаях увеличение концентрации НДЭА приводит к определенному ускорению вулканизации и снижению значений Трс; Добавка нитрозоаренов в композицию СКИ-3 и выдержка при 100-130 оС, очевидно, приводила к деструкции макромолекул и снижению условной прочности; На бутадиеннитрильном каучуке СКН-40 введение ТХНБ приводит как к снижению Трс на 13 оС, так и увеличению на 7% условной прочности, что заслуживает проведения дополнительных исследований; Наиболее эффективно НДЭА и ТХНБ проявили себя в качестве ускорителей низкотемпературной вулканизации хиоловым эфиром ЭХ-1 модельных композиций СКЭПТ-ЭНБ, где наилучший результат показал ТХНБ; Представляется интересным провести эксперименты на анализ ускоряющей и вулканизирующей активности моно-нитрозоаренов в растворных системах при более низком интервале температур +30 +80 оС.

Таблица 2 - Прогноз ускоряющей способности процесса вулканизации ряда моно-нитрозосоединений от расчетных значений величин заряда на кислороде нитрозогруппы № 1 2 3 4 В-во qO -0,2518 -0,2570 -0,2610 -0,2667 № 5 6 7 8 В-во qO -0,2670 -0,2740 -0,2820 -0,2849 № 9 10 11 12 В-во qO -0,2827(a) -0,2991(b) -0,2919 -0,3031 -0,3170 № 13 14 15 16 В-во qO -0,3190 -0,3246 -0,3277 -0,3370

Сравнивая НДЭА и ТХНБ не трудно заметить влияние замещающих групп на реакционную способность нитрозоаренов, данная зависимость ранее была связана с константами Гаммета

[7] и с величиной заряда на кислороде нитрозогруппы $I_{gk}=11,3+49,7qO$ [8]. В связи с этим, нами выдвигается предположение о высокой активности моно-нитрозоаренов с сильными электроноакцепторными замещающими группами, как индивидуальных вулканизующих агентов, так и ускорителей вулканизации композиций на основе непредельных каучуков (СКИ, СКН, СКЭПТ и др.) и хиноловых эфиров (ЭХ-1, ЭХ-2, ЭХ-10). Одним из эффективных подходов в оценке механизма и прогнозе реакции нитрозо-вулканизации оказался расчетный гибридный квантово-химический метод теории функционала плотности (DFT) [9, 10]. В табл. 2 представлены результаты расчетов методом DFT B3LYP/6-31G(d) ряда нитрозоаренов расположенных в порядке убывания прогнозируемой ускоряющей способности процесса вулканизации от расчетных значений величин заряда на кислороде нитрозогруппы. В исследуемый ряд моно-нитрозоаренов было интересно включить другое моно-нитрозосоединение- 4-нитрозо-3,5-диметилпиразол [11], которое, как и в ранее показанных экспериментах [5, 6], проявил вулканизующие свойства и представляет определенный интерес для сравнения в ряду моно-нитрозоаренов. По данным табл. 2 первый ряд нитрозоаренов прогнозируется нами как более эффективные ускорители вулканизации хиноловым эфиром. Однако, следует отметить тот факт, что на процесс ускорения должны оказывать и следует учитывать другие факторы, такие как стерический эффект, нитрозо-оксимная таутомерия в случае орто- пара- нитрозофенолов или N-H аминов, разная растворимость соединений в полярной (СКН) и неполярной (СКИ, СКЭПТ) средах. Можно предположить определенную перспективу синтеза и испытаний на вулканизующую и ускоряющую активность 4-нитрозо-2,6-динитротолуола, имеющего широкую сырьевую базу на основе конверсии отработанного тринитротолуола, по общей классической схеме синтеза нитрозоаренов [4] селективным восстановлением нитроарена, например системой $Zn + NH_4Cl + H_2O$, до арилгидроксиламина с последующим его мягким окислением $FeCl_3$ по схеме рис. 3. Рис. 3 – Схема синтеза 4-нитрозо-2,6-динитротолуола